

自由基

物质的活性形式

B. H. 康德拉季耶夫

科学出版社

54.204
524

自由基——物质的活性形式

B. H. 康德拉季耶夫 著

叶 学 融 译

陈 庆 道 校

科 学 出 版 社

В. Н. КОНДРАТЬЕВ
СВОБОДНЫЕ РАДИКАЛЫ—АКТИВНАЯ
ФОРМА ВЕЩЕСТВА

АН СССР

1 9 6 0

內 容 簡 介

本书深入浅出而扼要地叙述了自由基的性质、研究和制取的方法以及有自由基积极参与的聚合、氧化、燃烧等等极其重要的反应。特别注意到现代很重要的一个问题：自由基在固体和宇宙空间中的性能。本书是在一定学术水平上写出的富有启发性和趣味的科学读物。

自由基——物质的活性形式

В. Н. Кондратьев 著

叶 学 融 译

陈 庆 道 校

*

科学出版社出版

北京朝阳门大街 117 号

北京市书刊出版业营业许可证出字第 061 号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1964 年 9 月第 一 版 开本：787×1092 1/32

1964 年 9 月第一次印刷 印张：1 1/2

印数：0001—5,350 字数：32,000

统一书号：13031·1995

本社书号：3070·13—3

定价：[科七] 0.24 元

目 录

引言.....	1
化合物分子中的基团.....	2
自由基的发现.....	6
自由基的制取.....	14
化学反应中的自由基.....	23
宇宙中的自由基.....	40

07447

• iii •

引 言

六十年前自由基的发现标志着化学发展中的一个新纪元。现在,这一发现的巨大意义变得更为明显了,由于最近三十年来以日益增长的速度一个接着一个地完成了许多研究工作,业已证明自由基是许多化学反应(基团反应)的积极参加者。这里包括在气相和液相中进行的氧化反应、燃烧反应、物质的热分解反应(热解)、在可见光或紫外光影响下进行的光化学反应、聚合反应以及许多其他反应。在活的生物体内许多反应也有可能是靠自由基来实现的。

在太阳、恒星、彗星上也发现了大量自由基。自由基还存在于星际空间和地球上层大气中。这对于天体物理和地球大气物理有头等重要意义。

自由基是处于电子激发状态的分子或分子的碎片。它们具有自由价,一般都有大的化学活性。因此,它们容易与普通的饱和分子起化学作用。这一点不仅说明了自由基在化学反应中的积极作用,而且还说明基团反应本身的普遍性和多样性。

自由基除有大的化学活性外,还具有特殊的光和磁性质,因此借各种物理研究方法能发现和研究它们。

如果简单结构的自由基(特别是自由原子)由于它们化学活性大,只有在高温、强烈照射或在低压的条件下才能长期存在,那末也已知有大量的在普通条件下(室温)是稳定的复杂基团。例如,在芳烃化合物溶液中出现的,与原料分子处于平衡状态(但或多或少地向生成自由基方向移动)的芳香结构的

复杂基团属于这一类。目前已经知道有大量包括在固体材料(例如, 聚合物)中的和由于它们流动性很小在室温下是稳定的复杂自由基。固体物质在液态氮、氩或氮的温度下被紫外光线、 β 或 γ 射线照射时生成的简单自由基和原子, 由于在低温下流动性极小, 也能长期存在(冷冻了的基团)。

通过对在气相、液相或固相中进行的各种化学反应中自由基的研究, 建立了现代化学的一个新的重要分支——自由基化学。在这些研究中, 无论是化学研究的方法, 还是物理研究的方法都具有同样重要的作用。自由基化学特别清楚地表明了 M. B. 罗蒙诺索夫提出的原则: “……化学和物理是缺一不可地相互联系在一起的”。

化合物分子中的基团

目前已经知道有一百多种化学元素, 它们按 Д. И. 门捷列夫周期律组成一个统一的元素系统。一种或数种元素的原子结合成各种各样的分子形成了数以几十万计的形形色色的在自然界中存在的或在实验室和工厂中合成的化合物。

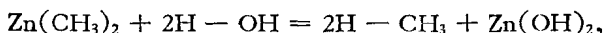
早在 1814 年瑞典化学家 J. 柏尔采利乌斯 (Berzelius) 提出每个元素用一定符号来标志。柏尔采利乌斯的符号系统就是现代表示化学元素方法的基础。这些符号一般都是元素拉丁名称的第一个字母, 既用来标志元素本身, 又用来标志该元素的原子。例如, 符号 H 代表氢元素和氢原子, O 代表氧和氧原子, P 代表磷和磷原子。由这一些或那一些原子构成的化合物的分子是通过这些原子符号的组合来表示的, 同时它们还指示出分子中所含元素的原子数。如, 符号 H_2O 代表水分子, 它由二个氢原子和一个氧原子组成。符号 C_6H_6 代表苯分子, 它由 6 个碳原子(C)和 6 个氢原子组成。

原子经常以一定基团的形式存在于分子中。例如, 甲基

CH_3 , 它存在于由二个甲基組成的乙烷分子 $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$ 中, 存在于由一个甲基和一个羟基(OH)組成的甲醇分子 $\text{H}_3\text{C}-\text{OH}$ 中, 存在于由一个甲基和一个苯基(C_6H_5)組成的甲苯分子 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$ 中, 以及存在于許多其他分子中。不仅这样, 这些基团在化学反应过程中能从一个分子轉到另一个分子中去, 而本身不起变化。例如, 氯化氫三甲胺 $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{HCl}$ 与盐酸 HCl 加热时按如下反应

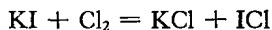


生成氯化甲烷 CH_3Cl 与氯化铵 NH_4Cl 。这里, 甲基从三甲胺轉到反应产品之一——氯化甲烷时碳氫間的鍵沒有发生断裂。当水作用于金属有机化合物时, 也是这样。例如, 水与二甲基鋅 $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ 作用时进行如下反应

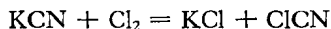


可以把这反应解释为二甲基鋅和水的分子間 CH_3 和 OH 基的交换。

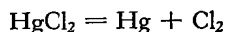
在各种各样化合物的分子中, 存在着原子基团, 这些基团以严格固定的形式結合在一起, 在化学轉化过程中它們不变地从一种化合物分子轉到另一种化合物分子。这样建立了基团理論。按此理論一切化合物的分子都是由这样的原子团或基团組成的。1789 年拉瓦錫(A. L. Lavoisier)曾把基团概念引进化学中, 他把有机酸解释为由碳和氫組成的复杂基团的氧化合物。拉瓦錫認為, 元素原子与这种复杂基团不同, 是简单基团。复杂基团不变地由一种化合物轉到另一种化合物的性能最初是为氰化合物的研究所証明(盖·呂薩克, 1815 年), 这些研究发现了氰与卤素原子間的相似性。特别是在与反应



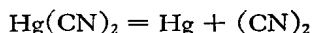
类似的



反应中,与反应



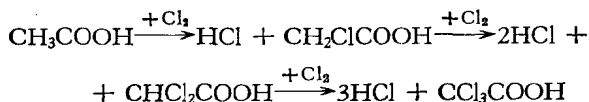
类似的



反应中,以及許多其他反应中都呈现出这种相似性。

在李比希(J. Liebig)和韦勒(F. Wöhler)(1832年)用苯甲醛 $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}$ 进行的試驗中明显地証实了基团理論。李比希和韦勒在研究苯甲醛反应中証明这些反应的产品含有 $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}$ (他們称之为苯酰基), $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}-\text{Cl}$ (苯酰氯基), $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}-\text{OH}$ (苯甲酸)等等基团。原料苯甲醛中也含有苯酰基,苯甲醛分子式可写成 $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}-\text{H}$ 。

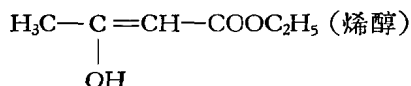
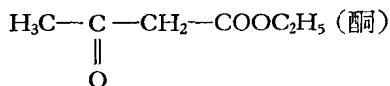
这一些以及与此类似的事实使李比希和久馬(Dumas)在1837年断定有机化学是复杂基团化学,而无机化学是简单基团(原子)化学。这样的基团理論是无法概括全部化学反应的,因此,在十九世紀中叶事实上沒有向前发展。这种十九世紀形式的基团理論,首先由于化学反应中有基团分解这一事实而被証明是毫无根据的。的确,久馬在1834年就已发现,在氯对有机物质作用下氢原子很容易被氯原子取代。特别是氯对乙酸 CH_3COOH 作用时按如下反应



生成一氯乙酸(CH_2ClCOOH),二氯乙酸(CHCl_2COOH)和三氯乙酸(CCl_3COOH),这时甲基 CH_3 相应地轉化成 CH_2Cl , CHCl_2 和 CCl_3 基团。

物质的异构轉化反应,即原始分子中的原子发生重排,但原子数目不变(分子内的重排),这种反应也証明了基团变化的可能性。可以用室温下以两种形态——酮和烯醇——存在

的乙酰乙酸酯作为例子：



这两种形态处于平衡状态，并能相互转化。在这情况下，通过反应二价基（双基） $\text{—}\underset{\begin{array}{c} \parallel \\ \text{O} \end{array}}{\text{C}}\text{—CH}_2\text{—}$ 转化成 $\text{—}\underset{\begin{array}{c} | \\ \text{OH} \end{array}}{\text{C}}=\text{CH}\text{—}$ 基（或逆

转化），即 CH_2 基（次甲基）的 H 原子与氧生成羟基的转化（或逆转化）。

腈化合物 R—CN （R 基，例如 $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$ ）的腈基转化成异腈基 $\text{R—N}=\text{C}$ 可以作为异构转化反应的另一个例子。这里最初与 CN 基的碳原子连接的不变化的 R 基在异腈基中与 N 原子结合在一起，结果腈基 $\text{—C}\equiv\text{N}$ 转化成另一结构的基团： $\text{—N}=\text{C}$ 。

由于在某些化学反应中基团的可变性，根据把化学反应当作一种反应分子间基团重排过程的概念得出的作为动力学理论的基团理论不可能作为一种普遍理论来用。然而作为一种把一切物质分子看作是由基团构成的统计学理论来说，可以认为是根据得多，尽管有些分子的基团结构还带一定的假设性，如由 H—CH_3 的一个 CH_3 基和一个氢原子组成的甲烷分子 CH_4 或由 $\text{H—C}_6\text{H}_5$ 的一个 C_6H_5 基和一个氢原子组成的苯分子 C_6H_6 。由于它们的 4 个或 6 个 C—H 键都是等价性，各个基团不可能在分子范围内象在 $\text{CH}_3\text{—Cl}$ 或 $\text{C}_6\text{H}_5\text{—Cl}$ 中这样明显区别。不但如此，如果考虑到在经典基团理论中所被忽视的化学反应的量和能方面，那末基团理论和它的动力学形式就具有更为普遍的意义。能的计算结果得出的结论是，

由于化学反应进行的条件不同，反应的参加者可能是不同的基团。我們用下面的例子来说明这一点。甲苯分子 $C_6H_5-CH_3$ 中的苯基 C_6H_5 和甲基 CH_3 間的鍵能等于 90 千卡/克分子，可是該分子中的苯基 $C_6H_5CH_2$ 和氫原子間的鍵能約为 80 千卡/克分子。因此，甲苯的 CH_3 基上 $C-H$ 鍵的断裂，即这基团的变化，应该比 C_6H_5 和 CH_3 基間的 $C-C$ 鍵的断裂要容易。这里还应该补充这样一个事实，就是在甲苯热分解时生成联苯 $(C_6H_5CH_2)_2$ 和氫，而不是联苯 $(C_6H_5)_2$ 和乙烷 C_2H_6 。

这样，現在我們可以认为，一切化合物分子都是由基团构成的。然而在化学作用中，由于反应特性和反应进行的条件不同，基团可以不变地从一种化合物轉到另一种化合物，或是轉变成另一结构的基团。这就是基团理論的現代概念。

自由基的發現

在分子的热分解、光化学分解或电分解中，以及在化学反应过程中发生的自由基的發現直接証明了化学物質的基团结构。十九世紀經典基团理論支持者曾多次指出自由基的存在，因为他們看到复杂基团中的原子結合得特別牢固，由于基团具有牢固性因而它能独立存在。本生(Bensen S. W.) (1841 年)假設說，他得到的氯化二甲砷基 $(CH_3)_2AsCl$ 与鋅作用的产品是二甲砷基 $(CH_3)_2As$ 。科尔貝(Kolbe, 1849 年)认为，鈉或鋅对卤代烷 CH_3Cl , C_2H_5Cl 等作用时得到 CH_3 , C_2H_5 等自由基¹⁾。可是事实上在所有这些情况下的相应反应产品都是饱和化合物： $(CH_3)_2As-As(CH_3)_2$ ；烴类——乙烷 H_3C-CH_3 ，

1) 1834 年久馬采用 CH_3OH (甲醇)， CH_3Cl (氯化甲烷) 以及其他化合物中含有 CH_3 基 (甲基) 的概念。李比希 (1834 年) 也完全是这样把乙醇 C_2H_5OH ，氯化乙烷 C_2H_5Cl 和乙醚 $(C_2H_5)_2O$ 当作是乙基 C_2H_5 分别与烴基、氯和氧結合的化合物。

丁烷 $\text{H}_3\text{C}_2-\text{C}_2\text{H}_5$ 等等。

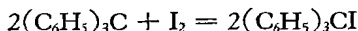
高姆别尔格(M. Gomberg)于1900年试图通过锌与三苯基氯化甲烷 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CCl}$ (在苯溶液中)作用制取六苯基乙烷 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ 的工作中第一次发现了自由基。实际是除六苯基乙烷外,还生成三苯甲基 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}$,高姆别尔格认为这是通过反应



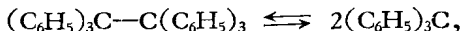
得到的。依据高姆别尔格的数据, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}$ 基相当稳固,但是在氧或碘作用下很容易分别按下面方式反应:



和



稍后,高姆别尔格和其他工作者还在溶液中得到了其他类似的自由基,还证明自由基可以通过溶解物质的热离解生成。例如,六苯基乙烷溶于有机溶剂时,这物质的部分分子发生裂解,离解生成三苯基甲基。同时也证明了,原始物质含苯基团 C_6H_5 或苯基衍生物基团 $(\text{C}_6\text{H}_4\text{R})$ 越多,该物质就越容易离解成自由基。例如,在室温下苯溶液中 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ 离解度为2%, $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_5$ 为15%, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{C}_6\text{H}_5\text{C}-\text{CC}_6\text{H}_5(\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_5)_2$ 为80%, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{C}-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_5)_3$ 为100%。因而上述的最后一种物质在室温下完全以自由基形式存在。前三种一方面分解成自由基,同时又与之处于平衡状态,但在一定程度上倾向于向自由基方向移动。例如,六苯基乙烷在苯溶液中的状态符合于平衡式

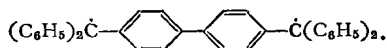


这时在室温下只有2%分子离解成自由基。

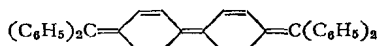
已经知道上述类型自由基不仅仅是在单纯由碳和氢组成的碳氢化合物中。可以用四苯基肼 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ 作为

例子，它能离解成 $(C_6H_5)_2N$ 基，在溶液中以原始物分子和与原始物处于平衡状态的自由基的形式存在。

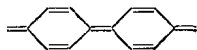
除一价基外，双基(二价基)也可能以游离状态存在。契契巴宾(A. E. Чичибабин)在 1907 年得到第一个这样的双基，结构为：



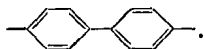
这基团与单基不同，不是通过离解得到，而是由契契巴宾烃分子的原来状态



通过电子构型的变化而产生，即从醌形结构



转变为相当于芳香化合物的结构

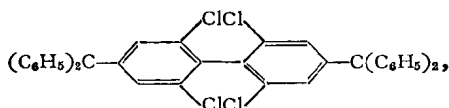


这种电子状态的变化与原始分子的激发有关(从单重态，即基态转变为激发的三重态)。这样的转化需消耗一些能(激发能)，但这部分能并不大，因此，相当大的一部分分子是处于三重态的、双基的状态。契契巴宾烃分子类型的分子的三重态的激发能值小，这是因为环上碳碳键(芳香键)在一定程度上是完全等价性，所以芳香结构具有较高的稳定性。

芳香化合物中碳碳键的等价性特别可以从下面一点看到。虽然碳原子间的距离(键长度)在带有单键(C—C)的化合物中为 $1.54 \text{ \AA}$ 左右，在带有隔离双键(C=C)的化合物中为 $1.34 \text{ \AA}$ 左右，而在苯分子 C_6H_6 中碳碳键长度(这里所有 6 个键完全等价性)具有介乎中间的值 $1.40 \text{ \AA}$ 。苯稳定性较大可以从下面一点看到。虽然隔离的一个单的和—个双的碳碳键的总能量在丙烯 $H_3C-CH=CH_2$ 分子中为 229.0 千卡/克

分子，而苯中两个碳碳键的总能量等于 242.6 千卡/克分子（在这两个分子中碳氢键的能量当作是相等的），即大 13.6 千卡/克分子。

虽然在契契巴宾烃中双基状态激发能的值是正的，在室温下处于双基状态的分子不到 1%，已经知道有这样的情况，就是分子的双基状态是主要的状态。下列化合物可以作为这种化合物的一个例子：



这是契契巴宾烃的一种氯衍生物。由于在化合物中相互连接的芳香环上有氯原子存在，芳香环不可能分布在同一平面上；因此这里证明醌形结构是不可能的，三度双基状态是分子的主要状态。这化合物与契契巴宾烃不同，是顺磁性的¹⁾。还知道有这样的情况：顺磁性随着温度升高而增强，这表明，在转位平衡——单重态（基态） $\rightleftharpoons$ 三重态（激发态）——向三重的，即向双基状态方向移动。

在这以前，谈的是芳香结构自由基；这里由于芳香环特别稳定，转化为基团状态时所消耗的能量是不大的。

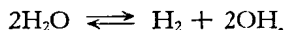
本世纪二十年代中，曾发现了其他类型的自由基，首先是 OH（羟基），CH₃（甲基），C₂H₅（乙基）等等。

除了在一百多年前已证明的水蒸气离解成氢和氧和存在下面的平衡式



- 1) 分子具有磁矩的物体叫做顺磁性物质。把一个装有顺磁性物质的小瓶放到磁场中时，它将按磁场而定向，象磁性指南针一样。在不均匀磁场中被吸引。与顺磁性物体不同，一切分子中含有偶数电子的抗磁性物体（见 31 页）与不均匀磁场相斥。

外,水离解成氢和羟基是可能的。可以把相应的平衡写成



邦霍费尔 (Bonhoeffer) 和李恰尔特 (Richards) 在 1928 年曾研究过这一平衡式,他们在加热到 1000—1650°C 的水蒸气中根据吸收光谱发现了羟基。

稍后,得出了关于水蒸气离解成氢和羟基的精确的平衡常数,就是

$$K_p = \frac{P_{\text{OH}}^2 \cdot P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}^2}$$

(P_{OH} , P_{H_2} 和 $P_{\text{H}_2\text{O}}$ 是相应的羟基, 水和水蒸气的平衡分压), 由此值可以计算过热水蒸气中羟基的绝对浓度。对于水蒸气与氧的最佳混合物 ($\frac{2}{3}\text{H}_2\text{O} + \frac{1}{3}\text{O}_2$, 这里, 在这样的温度下羟基浓度最大), 这样的计算得出下面的一些 OH 分压的值 (在总压为一大气压下):

T°, K	1000	2000	3000
P_{OH} , 毫米汞柱	0.0015	10.7	176

后来,利用吸收光谱法发现了 30 种左右自由基,其中包括 BH , CH , NH , PH , SH , C_2 , CN , CS , ClO , HCO , NH_2 , CF_2 , PH_2 , C_3 , N_3 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}$ 等等。

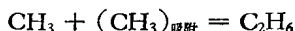
1929 年巴奈特 (Paneth) 及其同事用他们建立的镜子法发现了在四甲基铅 $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ 热分解时生成的甲基自由基 CH_3 。1930 年用类似方法发现了四乙铅 $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ 热分解时生成的乙基自由基 C_2H_5 。巴奈特方法是建立在基团反应基础上,应用金属镜子,镜子是放在含基团的气流中。通过反应生成挥发性的金属有机化合物,结果镜子消失。根据镜子消失速度可以判断自由基的浓度,而根据生成的金属有机化合物的分析结果可以判断自由基的性质。如, CH_3 基最先是 用 鋅 鏡 发

現的，这里生成的二甲基鋅 $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ 是根据它的熔点和沸点，以及通过在空气中燃燒生成一氧化鋅来判断。較后，不同工作者为了发现烴基 (CH_3 , C_2H_5 和 C_3H_7)，除鋅鏡外，还应用了鉛、砷、銻、鉍、汞、鉍以及硒、碲、碘等鏡子。

除一价基外，用鏡子法还发现了在重氮甲烷 CH_2N_2 的分解中，以及烯酮 CH_2CO 的分解中生成的双基次甲基 CH_2 (拉依斯 (Rice), 1934 年)。在这样情况下，当用碲鏡或硒鏡反应时分别生成碲甲醛 TeCH_2 和相应的硒甲醛 SeCH_2 (或它們的聚合物)。

在烯酮、重氮甲烷和甲烷的放电中也証明有 CH_2 基生成 (根据 TeCH_2 的出現)。

我觉得要指出，巴奈特和其他工作者曾研究过 CH_3 基在到达鏡子途中消失的动力学。波尔特尔认为，这些研究結果可以得到解释，如果假設，基团是吸附在反应器壁上，它与从气相中出来的基团作用生成乙烷



在巴奈特試驗条件下 (压力 2 毫米汞柱，气流速度 15 米/秒左右)，一半基团轉化成乙烷的时间为 $6 \cdot 10^{-3}$ 秒。

鏡子法用来确定各种物質 (其中包括烴类、酮类、醚类以及其他物質) 在热分解、光化学分解、以及在放电分解时生成的基团的性質和測定其浓度。

应用质谱法发现了大量各种各样的自由基，这方法的实质如下：把研究的气体用电子进行冲击，这样生成的离子根据它們在磁場中的偏离来确定，然后可以确定原始气体的組成。艾尔坦通 (Eltenton) (1942 年) 第一个用质谱法来发现自由基。因为离子化基团，例如， CH_3^+ 离子既可以直接在电子冲击气体中的基团时发生 (即，經過 $e + \text{CH}_3 = \text{CH}_3^+ + 2e$ 过程)，又可以通过含这种基团的分子在电子冲击下裂解而发生的

(例如, $e + \text{CH}_4 = \text{CH}_3^+ + \text{H} + 2e$); 所以为了区别这两个过程, 艾尔坦通利用 R 基在电子冲击下出现离子 R^+ 的势能 (冲击电子的最小能) 比含 R 基的分子在冲击下出现同样离子的势能要小 4 个电子伏特左右, 即, 容易被测定的值。艾尔坦通把从反应段出来进入质谱仪离子化室的气体进行电子冲击, 测量离子出现的势能, 结果发现在各种反应中生成 CH_3 , C_2H_5 以及其他离子。

由于许多研究者的工作, 应用质谱法发现自由基, 使质谱法获得了进一步发展。如, 在各种反应中鉴定出了 C_6H_5 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$, C_2H_3 , C_3H_5 等基团。在氢焰中发现有羟基和 H_2O 原子 (简单基), 在甲烷火焰中有 CH_3 基。还发现在 H 原子与氧作用时生成 HO_2 基。在加热到 1200°C 的水蒸气中发现羟基存在 (见 10 页)。

这里我们撇开许多其他发现自由基的方法不谈, 只来叙述一下微波波谱法。最近十五年来微波波谱法获得了迅速发展, 这是因为在第二次世界大战期间在超高频波谱段方面进行了大量研究, 结果建立了在这一个新的重要的领域内应用的仪器。对于发现自由基和测定它们的浓度, 气体微波波谱法, 以及特别是电子顺磁共振法等两个微波波谱法有着重要的意义。

气体微波波谱法通常是研究从 1 毫米到 30 厘米波长范围, 即偶极分子旋转波 (气相中) 范围内的微波共振吸收, 这方法与普通的红外光谱法不同, 具有更高的灵敏度。用这方法在无电极放电中发现了水蒸气中有 OH 基 (OH 基的浓度相当于在 0.006—0.06 毫米汞柱下的压力) 存在。

电子顺磁共振法与气体微波波谱法不同, 通常应用于研究冷凝相中的基团。作为这方法基础的电子顺磁共振现象在 1944 年为札伏斯基 (Е. К. Завойский) 所发现。这现象是可变

(高频)磁场的能被置于固定磁场中的顺磁性物质的共振吸收。在高频磁场的频率不变条件下,改变固定磁场的强度来考察某个一定强度值下的吸收峰(共振)。这个固定磁场强度值(在预定的可变磁场的频率下)以及吸收谱线的宽度和形状共同表明这顺磁性物质的电子顺磁共振谱。

实际上由于所有的自由基都是顺磁性粒子,所以电子顺磁共振法对于发现自由基和测量它们浓度是特别适宜,电子顺磁共振法的灵敏度目前已达到能发现和测量这样的顺磁性粒子,它们的分子量等于 30,即相当于 10^{-10} 克左右的重量。共振高峰位置,以及所谓电子顺磁共振谱的超精密结构对于测定基团性质有重要意义。这种超精密结构决定于电子磁矩和基团所含原子的核磁矩的相互作用,由共振高峰分裂成一系列组分时表现出来,组分的数目和相对强度决定于基团的结构。

斯莫尔(Small)和馬捷逊(Matsen)在液体氮温度(4°K)下用 $\text{Co}^{60}\gamma$ 射线照射甲烷后得到的 CH_3 基的电子顺磁共振谱作为例子,如图 1 所示。通过对这电子顺磁共振谱的四个组分的强度测量,得出它们间的强度比,实际上与理论比相符合,对于甲基为 $1:3:3:1$ 。图中所示的是在液体氮温度 20°K 下得到的谱线。当甲烷加热到液体氮温度(77°K)时,这波谱迅速消失,这由于在 77°K 下基团——首先是 H 原子扩散速度很大,使自由基能与其他基团发生重排,结果自由基消亡。这里氩原子也是按电子顺磁共振谱和 CH_3 基一起发现的(在能与 CH_3 基比较的数量下)。

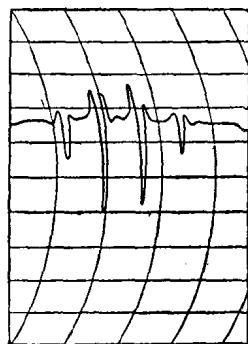


图 1. 在液体氮温度下用 $\text{Co}^{60}\gamma$ 射线照射时得到的 CH_3 基的电子顺磁共振谱